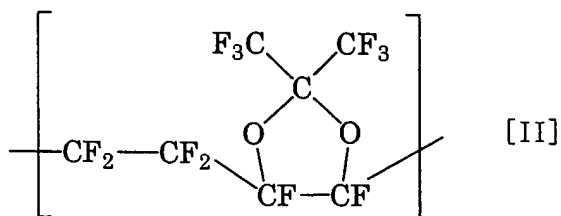
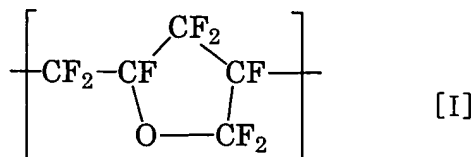


JP4-190202 (page (3), lower left column, lines 10-13)

As examples of amorphous organic polymer materials to be used in the present invention, organic polymer materials having a repeated structure of the following chemical formula (I) or (II) can be mentioned.



JP4-190202 (page (3), lower right column, lines 13-16)

Example 1

Polyperfluoroarylvinylether having a repeated structure of the chemical formula (I) was dissolved in perfluoroorganic solvent (CT-solv180, Asahiglass corp.) to obtain its solution of 10 % conc.

JP4-190202 (page (4), upper right column, lines 6-12)

Example 2

Instead of polyperfluoroarylvinylether of Example 1, perfluoropolymer having a repeated structure of the chemical formula (II) (copolymer of bis-2,2-trifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole and tetrafluoroethylene) was used,

**OPTICAL WAVEGUIDE USING ORGANIC HIGH-POLYMERIC PELYFLUORO MATERIAL**

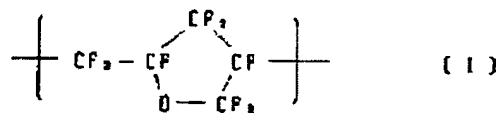
**Patent number:** JP4190202  
**Publication date:** 1992-07-08  
**Inventor:** ANDO SHINJI; YAMAMOTO FUMIO; SASAKI SHIGEKUNI; MATSUURA TORU  
**Applicant:** NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE  
**Classification:**  
- **international:** (IPC1-7): C08F34/02; G02B6/12  
- **european:**  
**Application number:** JP19900317913 19901126  
**Priority number(s):** JP19900317913 19901126

Report a data error here

**Abstract of JP4190202**

**PURPOSE:** To lessen optical loss and decrease the moisture absorption capability by causing the optical waveguide to be constituted mainly by an amorphous organic high polymeric material having in its molecular structure an annular structure consisting of carbon-to-carbon double bonds and carbon-to-oxygen double bonds, which material contains only carbon-to-fluorine bonds as chemical bonds between carbon and monovalent element.

**CONSTITUTION:** Polypelfluoroarylvinylether having a repeated structure expressed in the chemical formula I is dissolved in an organic pelyfluoro solvent to a concentration of 10%. The resulting solution is spin-coated onto a silicon plate which then is heated in an atmosphere of nitrogen to completely remove the solvent. Aluminium is deposited, as an etching mask, over the entire surface of this specimen. Subsequently, coating of a positive resist, prebake, exposure, development, and post-bake are carried out to perform patterning of the aluminium by wet-etching. Further, using this aluminium as a mask, patterning of the polypelfluoroacryl vinylether, film is carried out by dry-etching. The final remainder aluminium mask is removed by wet-etching.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-190202

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)7月8日

G 02 B 6/12  
C 08 F 34/02

MNW M 7036-2K  
7242-4J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ベルフルオロ有機高分子材料を用いた光導波路

⑯ 特 願 平2-317913

⑰ 出 願 平2(1990)11月26日

⑱ 発 明 者 安 藤 慎 治 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内  
⑲ 発 明 者 山 本 二 三 男 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内  
⑳ 発 明 者 佐 々 木 重 邦 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内  
㉑ 発 明 者 松 浦 徹 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日本電信電話株式会社内  
㉒ 出 願 人 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号  
㉓ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外2名

明 細 書

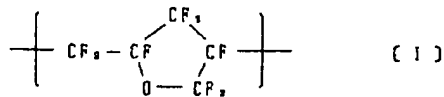
1. 発明の名称

ベルフルオロ有機高分子材料を用いた光導波路

2. 特許請求の範囲

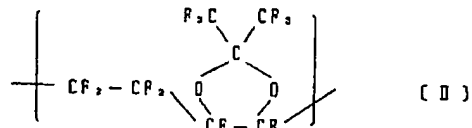
1. 分子構造中に炭素-炭素-重結合と炭素-酸素-重結合からなる環状構造を有し、かつ炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む非晶質有機高分子材料を主構成要素とすることを特徴とするベルフルオロ有機高分子材料を用いた光導波路。

2. 下記構造式 I :



で表される繰返し単位を有する有機高分子材料を主構成要素とすることを特徴とする請求項1に記載のベルフルオロ有機高分子材料を用いた光導波路。

3. 下記構造式 II :



で表される繰返し単位を有する有機高分子材料を主構成要素とすることを特徴とする請求項1に記載のベルフルオロ有機高分子材料を用いた光導波路。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は光導波路、特に光電子集積回路(OEIC)における回路部品として使用可能なプラスチック光導波路に関する。

[従来の技術]

有機高分子材料(プラスチック)は、無機系の材料に比べて軽量であり、耐衝撃性、加工性に優れ、取扱いが容易であるなどの特長を有しているため、これまでも光ファイバーや光ディ

スク用基板、光学用レンズなど様々な光学用途に用いられてきた。中でもポリメチルメタクリレート (PMMA) やポリスチレン (PS) のように可視域 (波長 = 0.4 ~ 0.8  $\mu\text{m}$ ) での透明性の高いものがプラスチック光学材料として主に用いられてきた。

一方、石英系低損失光ファイバーの開発による光通信システムの実用化に伴い、種々の光通信用部品の開発が望まれている。またこれらの光部品を高密度に実装する光配線技術、特に光導波路技術の確立が望まれている。

プラスチックをOEICにおける光導波路など、近赤外域 (0.8 ~ 2.0  $\mu\text{m}$ ) での光学材料として用いる場合、無機系の材料と比較してまず問題となるのは大きな光損失である。プラスチックにおける損失原因には大きく分けて光の散乱と光の吸収の2つがあるが、光通信に用いられる波長が今後、長波長域へ移る (0.85  $\mu\text{m}$  から 1.3  $\mu\text{m}$  ~ 1.65  $\mu\text{m}$  へ) に従って、後者の原因つまり分子構造に本質的な振動吸収

による損失が支配的となり、プラスチックの導光特性に大きな制約をもたらすものと考えられている。特にPMMAやPSに代表される従来のプラスチックは可視域において高い導光特性を示すものの、近赤外域では大きな光透過損失 (1 dB/cm以上) を起こす。これは分子鎖内のアルキル基やフェニル基の炭素-水素結合 (C-H結合) の高周波がこの波長域に存在するためであるが、C-H結合の基本振動が元々低波長側にありそれらの高周波の吸収強度が次数が高くなっても減衰しにくいことが、大きな光損失の主たる原因となっている。このC-H結合に起因する高周波吸収を小さくし、かつ吸収波長をより長波長側へシフトさせるために、分子鎖内の水素を重水素 (D) あるいはフッ素 (F) で置換することが提案されており、PMMAやPS中の水素を重水素あるいはフッ素で置換した材料について既に検討がなされている [例えば成能俊邦、アプライド フィジクス レターズ (Appl. Phys. Lett.) 第48巻、第757

頁 (1986年) 参照]。これまでの研究によりこれらのプラスチックは、近赤外域において良好な導光特性を示すことが明らかにされており、例えばPSのフッ素化と重水素化によって0.04 dB/cm以下の低損失化が達成されている。

プラスチックをOEICの光導波路に適用するに当たって次に問題となるのは吸湿性である。プラスチックは無機材料に比べて吸湿性の高いものが多く、また吸着された水分は近赤外域に大きな吸収ピークをもつため、光導波路に用いるプラスチックは吸湿性の低いものでなくてはならない。上述のように近赤外域における導光特性は重水素置換によって大きく改善されるが、材料の化学的性質にはほとんど影響を与えないため、例えば重水素化PMMAの導光特性は経時的な吸湿によって大きく悪化してしまう [例えばT. カイノウ (T. Kaino)、アプライド オプティックス (Appl. Opt.) 第24巻、第4192頁 (1985年) 参照]。

[発明が解決しようとする課題]

すなわちプラスチックを近赤外域でのOEIC用光導波路に適用するに当たっては、C-H結合の存在に基づく大きな光損失と吸湿による光損失の時間的増大という問題があった。本発明はこのような現状にかんがみてなされたものであり、その目的は近赤外域において光損失が非常に少なく、吸湿性の低いプラスチック光導波路を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明を要約すれば、本発明はペルフルオロ有機高分子材料を用いた光導波路に関する発明であって、分子構造中に炭素-炭素-重結合と炭素-酸素-重結合からなる環状構造を有し、かつ炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む非晶質有機高分子材料を主構成要素とすることを特徴とする。

本発明はペルフルオロ有機高分子材料を用いた光導波路に関する発明であって、分子構造中に炭素と一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む非晶質プラスチックを光導波

路のコア層、クラッド層のいずれか又は両方に用いることを特徴とする。

本発明者らは、種々の既存のプラスチック光学材料について、その赤外線、近赤外線の吸収スペクトルを測定し、近赤外線での光損失値を算出すると共に、その原因について鋭意検討した。その結果、近赤外線での大きな光損失を引き起こす原因の第一は、アルキル基やフェニル基等におけるC—H結合の伸縮振動の高周波吸収、及びC—H結合の伸縮振動の高調波と変角振動の結合音による吸収であることが明らかとなった。

またフッ素原子は高いはっ水性をもっているため、一定以上のフッ素を含有するプラスチックは非常に低い吸湿率を示すことが知られている。そこで分子構造中の水素をフッ素に置換することにより吸湿率を下げ、近赤外線における導光特性の経時的な変化を非常に低く抑えることができると考えられる。

すなわち、アルキル基等の炭素に結合するす

べての1価元素をフッ素とすることによって、最大の光損失原因であるC—H結合に基づく振動吸収と吸湿による導光特性の経時変化の双方を解決することができる。

更に、プラスチックの分子構造における対称性を無くし、非晶性の高いものとすることによって配向複屈折に伴う光の散乱を抑えることができる。本発明者らは、種々のペルフルオロプラスチックについてその結晶性の程度を検討した結果、高分子の主鎖構造中に環状エーテル構造、つまり炭素—炭素—重結合と炭素—酸素—重結合からなる環状構造を有するプラスチックが特に高い非晶性を示し、複屈折性が非常に低いことを見出した。

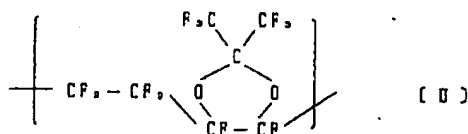
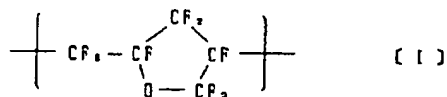
ただし、本発明の光導波路に用いる合フッ素プラスチックとしては、分子内にC—H結合を持たず炭素と一価元素の化学結合として炭素—フッ素結合のみを含む非晶質プラスチックであればどのようなものでも使用することができる。

以下、本発明のプラスチック光導波路につい

てより詳細に説明する。

本発明の光導波路の構造は、一般に製造されているすべての光導波路と同じでよく、例えばファイバー型、平面型、リッジ型、レンズ型、埋め込み型等が可能である。実施例で示したリッジ型の製造方法については、特願平2—110500号明細書に記載されている。また比較例で示したポリイミドの製造法は特願平1—201170号明細書に記載されている。

本発明で使用する非晶質有機高分子材料の例としては、下記構造式I又はII：



で表される繰返し単位を有する有機高分子材料が挙げられる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

なお下記例中、光導波路の光透過損失の波長依存性（スペクトル）は白色光源を用いたスペクトルアナライザーにより測定し、また $\lambda = 1.3 \mu\text{m}$ における光透過損失値はプリズムを介してフィルムに入射した光を再度プリズムで取出す方法により算出した。

#### 実施例1

式Iの繰返し構造をもつポリペルフルオロアリルビニルエーテルをペルフルオロ有機溶剤（CT-solv 180、旭硝子社製）に濃度が10%となるように溶解し、シリコン板上にスピンコートして、窒素雰囲気下40℃で1時間、100℃で1時間、180℃で1時間加熱し、溶媒を完全に除去した。

この試料全面にエッチング用マスクとしてアルミニウムを蒸着した。次いでポジ型レジストの塗布、プリベーク、露光、現像、ポストベークを行い、アルミニウムをウェットエッチングによりパターンニングした。更にこのアルミニウムをマスクとして、ポリペフルオロアリルビニルエーテルのフィルムをドライエッチングによりパターンニングした。最後に残ったアルミニウムマスクをウェットエッチングにより除去し、幅50 $\mu\text{m}$ 、高さ10 $\mu\text{m}$ 、長さ5cmのリッジ型光導波路を得た。この光導波路の光透過損失の波長依存性を0.8 $\mu\text{m}$ ～1.7 $\mu\text{m}$ の範囲で測定したところ、第1図に示すとおりすべての波長域において光を吸収するピークは現れなかった。なお、第1図において、横軸は波長( $\mu\text{m}$ )、縦軸は吸光度を示す。

また1.3 $\mu\text{m}$ における光透過損失率は0.1 dB/cm以下であり、光通信に使われる予定の1.3、1.55、1.65の3波長帯すべてにおいて十分に低い光損失値を示している。またこのポリペ

フルオロアリルビニルエーテルのフィルムを60℃の水中に1週間浸漬した後の重量変化は観測されず、このフィルムから作製した光導波路の光透過損失の波長依存性にも全く変化が見られなかった。

#### 実施例2

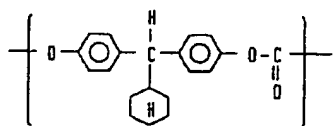
実施例1におけるポリペフルオロアリルビニルエーテルの代りに、式IIの繰返し構造をもつペフルオロ高分子(ビス-2, 2-トリフルオロメチル-4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジオキソールとテトラフルオロエチレンとの共重合体)を用いて、実施例1と同様に幅50 $\mu\text{m}$ 、高さ10 $\mu\text{m}$ 、長さ5cmのリッジ型光導波路を得た。

この光導波路の光透過損失の波長依存性を0.8 $\mu\text{m}$ ～1.7 $\mu\text{m}$ の範囲で測定したところ、実施例1と同様すべての波長域において光を吸収するピークは現れなかった。またこのフィルムを60℃の水中に1週間浸漬した後の重量変化は観測されず、このフィルムから作製した

光導波路の光透過損失の波長依存性にも全く変化が見られなかった。

#### 比較例1

以下の構造をもつポリカーボネート



をジメチルアセトアミドに濃度が10%となるように溶解し、シリコン板上にスピンコートした。次いで窒素雰囲気下70℃で3時間加熱し、溶媒を完全に除去しフィルムを得た。このフィルムに対し実施例1と同様の方法で幅50 $\mu\text{m}$ 、高さ10 $\mu\text{m}$ 、長さ3cmのリッジ型光導波路を作製し、光透過損失の波長依存性を0.8 $\mu\text{m}$ ～1.7 $\mu\text{m}$ の範囲で測定した。その結果を、第2図に波長( $\mu\text{m}$ 、横軸)と吸光度(縦軸)との関係のグラフとして示す。

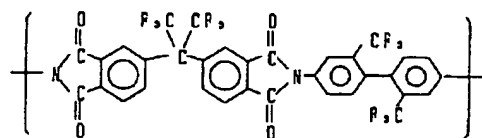
また1.3 $\mu\text{m}$ における光透過損失率は0.4 dB

/cmであった。この材料は既に可視光域での光学材料として使用されているものであるが、第2図に示すように1.1～1.2、1.4、1.65 $\mu\text{m}$ の各波長においてそれぞれC-H結合の伸縮振動の高調波、C-H結合の伸縮振動高調波とC-H結合変角振動の結合音が現れている。将来、光通信に使用される予定の1.65 $\mu\text{m}$ 帯はC-H結合の2次高調波吸収に完全に重なっており、また1.3 $\mu\text{m}$ 、1.55 $\mu\text{m}$ 帯は光損失が比較的少ない「窓」に位置しているものの、上記の大きな振動吸収のすそがかかっているため、光損失値が十分小さいとは言えない。

#### 比較例2

2, 2-(3, 4-ジカルボキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン二無水物と2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニルから合成されるポリアミド酸のN-メチル-2-ピロリドン溶液をシリコン板上にスピンコートし、窒素雰囲気下70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分

間、更に350℃で1時間加熱して完全にイミド化を行い、以下の構造で示されるポリイミドのフィルムを得た。



このポリイミドフィルムに対し、実施例1と同様の方法で幅50 $\mu\text{m}$ 、高さ10 $\mu\text{m}$ 、長さ5cmのリッジ型光導波路を作製し、0.8 $\mu\text{m}$ ～1.7 $\mu\text{m}$ において測定した吸収スペクトルを、第3図に波長( $\mu\text{m}$ 、横軸)と吸光度(縦軸)との関係のグラフとして示す。

また1.3 $\mu\text{m}$ における光透過損失率は0.3dB/cmであった。この材料は従来のポリイミドに比べて近赤外域での光透過率が高いポリイミドであり、光学材料として有望であるが、第3図に示すように1.1、1.4、1.65 $\mu\text{m}$ の各波長においてそれぞれC-H結合の伸縮振動の高調

波、C-H結合の伸縮振動高調波とC-H結合変角振動の結合音、そしてフィルム中にわずかに含まれた水分に起因する酸素-水素結合(O-H結合)の高調波が現れている。特に1.65 $\mu\text{m}$ 帯はC-H結合の2次高調波吸収に重なり、この波長域における光損失値は5dB/cm程度とかなり大きい。

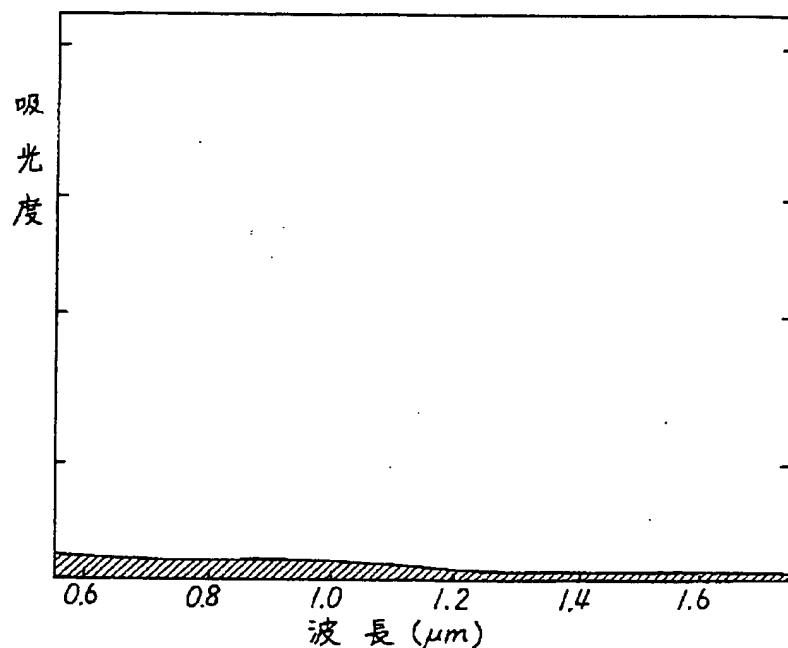
〔発明の効果〕

以上、詳細に説明したように、分子構造中の炭素-一価元素の化学結合として炭素-フッ素結合のみを含む非晶質プラスチックを用いて作製した光導波路は、近赤外域に光の吸収ピークが存在せず、また非常に低い吸湿率を有している。本発明によれば、近赤外域の光透過性と耐吸湿性に共に優れた新規の光導波路が提供される。

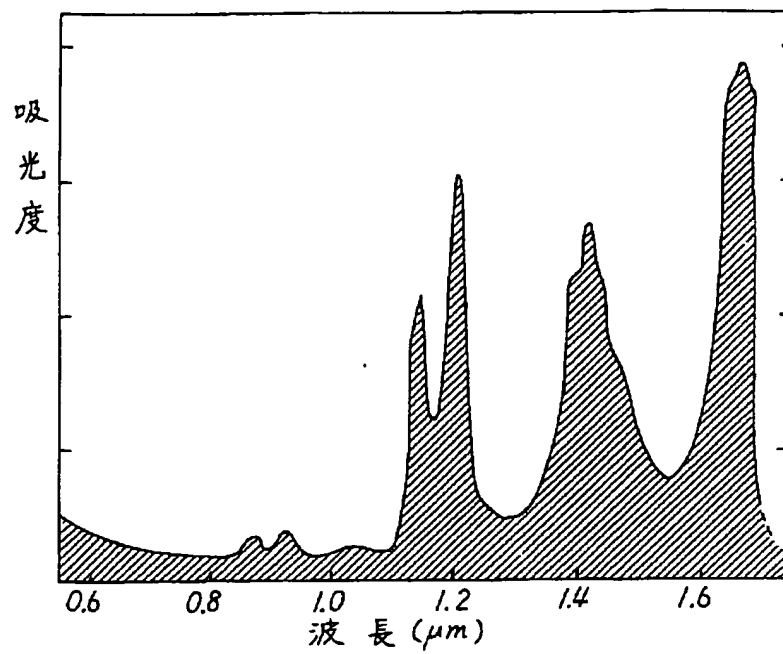
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の光導波路の1例、第2図及び第3図は従来例の光導波路における、それぞれ光透過損失の波長依存性を示すグラフである。

第 3 図



第 2 図



第 3 図

